

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 059 282 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.12.2000 Patentblatt 2000/50

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 67/317, C07C 69/54,
C09K 19/20**

(21) Anmeldenummer: 00108029.0

(22) Anmeldetag: 20.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.04.1999 DE 19919153

(71) Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie
GmbH
81379 München (DE)

(72) Erfinder:

• Stanjek, Volker, Dr.
81479 München (DE)

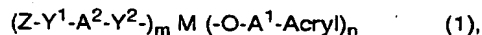
• Schindler, Wolfram, Dr.
82008 Unterhaching (DE)
• Kammel, Thomas, Dr.
81371 München (DE)
• Häberle, Norman, Dr.
80689 München (DE)

(74) Vertreter:

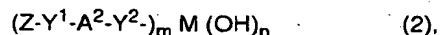
Fritz, Helmut, Dr. et al
Wacker-Chemie GmbH,
Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen,
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(54) **Herstellung von acrylierten flüssigkristallinen Verbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen enthaltenden, flüssigkristallinen Monomeren der allgemeinen Formel (1)



bei dem mesogene Alkohole der allgemeinen Formel (2)



mit Estern der 3-Chlorpropionsäure allgemeinen Formel (3)



unter HCl-Abspaltung umgesetzt werden, wobei Acryl, ClPr, A¹, A², M, X, Z, Y¹, Y², n und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

EP 1 059 282 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen enthaltenden, flüssigkristallinen Monomeren.

[0002] In der Regel werden für die Erzeugung von dreidimensionalen Netzwerken mit einem gewünschten optisch anisotropen Eigenschaftsprofil vernetzbare flüssigkristalline Monomere benötigt, in denen die mesogenen Einheiten und die vernetzungsfähigen Gruppen durch Spacereinheiten voneinander getrennt sind. Der Einbau der Spacer erhöht dabei die Beweglichkeit der Acrylgruppen und ist zum Erreichen eines hinreichend hohen Vernetzungsgrades unerlässlich. Außerdem kann man durch die Wahl geeigneter Spacerlängen die flüssigkristalline Phase der Monomere positiv

beeinflussen.
[0003] Auf Grund der Notwendigkeit eines Spacers können die gewünschten Monomere jedoch nicht durch eine einfache (Meth-)acrylierung der meist leicht zugänglichen mesogenen Alkohole erhalten werden. Hier müssen z.T. deutlich aufwendigere Syntheserouten beschritten werden. Dabei ist es in vielen Fällen günstig, wenn der Spacer über eine Etherbindung an die mesogene Einheit gebunden ist. Die entsprechenden Verbindungen sind auf Grund ihrer relativ guten synthetischen Zugänglichkeit, ihrer chemischen Stabilität, vor allem aber wegen ihres oftmals sehr vorteilhaften flüssigkristallinen Eigenschaftsprofils besonders zweckmäßig.

[0004] In der Literatur sind daher zahlreiche Darstellungswege beschrieben, die zur Synthese von vernetzungsfähigen Mesogenen mit entsprechenden Spacern prinzipiell geeignet sind. Jedoch sind diese Syntheserouten ausnahmslos mit jeweils spezifischen Nachteilen oder Einschränkungen behaftet. So ist beispielsweise in WO 96/24647 und WO 96/23036 ein Verfahren beschrieben, in dem ein mesogenes Diol zunächst mit einem ω -Halogenalkohol umgesetzt wird. Anschließend wird das dabei erhaltene Zwischenprodukt mit (Meth-)acrylsäurechlorid zum fertigen Produkt verestert. Problematisch bei diesem Verfahren ist zum einen, daß sich die als Zwischenprodukte produzierten Alkohole in den meisten Fällen durch schlechte Löslichkeitseigenschaften auszeichnen, so daß ihre Herstellung, insbesondere aber ihre Isolierung und Reinigung sehr aufwendig sind. Zum anderen sind die als Edukte benötigten ω -Halogenalkohole relativ kostenintensive Verbindungen und oftmals auch nicht im technischen Maßstab erhältlich. Daher ist dieser Syntheseweg für eine industrielle Produktion nur wenig geeignet.

[0005] In einem anderen Verfahren, beispielsweise beschrieben in WO 98/47979 und EP 0 648 827, wird von ω -Halogen(meth-)acryloylalkanen ausgegangen, welche mit einem mesogenen Mono- oder Diol in nur einem Schritt zum jeweils gewünschten Endprodukt umgesetzt werden können. Die arbeitsintensive Gewinnung einer mesogenen Zwischenstufe mit hydroxylierten Spacereinheiten entfällt hier. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die Darstellung der als Edukte benötigten ω -Halogen(meth-)acryloylalkane, da diese stark zu unerwünschten Polymerisationen neigen und daher ohne Stabilisator kaum zu handhaben sind. Besonders deutlich ausgeprägt ist die Polymerisationstendenz im Falle der Acryloylverbindungen, so daß deren Synthese und Aufreinigung in den allermeisten Fällen nur unter Schwierigkeiten möglich ist. Die Übertragung derartiger Reaktionen in den technischen Maßstab erfordert zudem aufwendige sicherheitstechnische Vorkehrungen.

[0006] Schließlich werden in der Literatur auch noch mehrere Herstellungsverfahren beschrieben, die einer gänzlich anderen Strategie folgen. Diesen allen ist jedoch gemein, daß sie ausnahmslos nur durch vielstufige und damit sehr aufwendige Synthesewege realisierbar sind.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Syntheserouten zu überwinden und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem vernetzbare Mesogene, die über spacergebundene Acrylgruppen verfügen, auf einfache sowie reaktions- und sicherheitstechnisch unbedenkliche Weise hergestellt werden können.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen enthaltenden, flüssigkristallinen Monomeren der allgemeinen Formel (1)



bei dem mesogene Alkohole der allgemeinen Formel (2)



mit Estern der 3-Chlorpropionsäure der allgemeinen Formel (3)



unter HCl-Abspaltung umgesetzt werden, wobei

Acryl Acrylat-Rest,

CIPr 3-Chlorpropionat-Rest,

A¹ gleiche oder ungleiche Alkylketten-Spacer mit 2-20 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch einander nicht benachbarte Sauerstoffatome in Etherfunktionen, Schwefel in Thioetherfunktionen oder durch Iminogruppen unterbrochen sein können,

A² Reste A¹ oder chemische Einfachbindung,

M mesogene Gruppe,

X austretende Gruppe,

Z Alkylreste oder vernetzbare Gruppen

Y¹, Y² unabhängig voneinander chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O- oder -NR¹-CO-NR¹-,

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylrest,

n Werte 1, 2, 3 oder 4,

m Werte 0, 1, 2, oder 3 bedeuten.

[0009] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird von einem Mesogen der allgemeinen Formel (2) mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppen ausgegangen. Die Erfindung beruht dabei auf der Entdeckung, daß man in einem einzigen Syntheseschritt gleichzeitig unter Abspaltung der austretenden Gruppe X die Etherbindung zwischen dem mesogenen Alkohol der allgemeinen Formel (2) und dem 3-Chlorpropionsäureester allgemeinen Formel (3) knüpfen und durch Eliminierung eines HCl-Moleküls die Acryloylgruppe aus der Chlorpropionsäureestergruppierung freisetzen kann.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren ist im hohen Maße zur Herstellung von Mesogenen mit ein bis vier spacergebundenen Acrylgruppen, wobei n Werte von 1 bis 4, insbesondere 2 aufweist, geeignet. So wird das gewünschte Mesogen der allgemeinen Formel (1) zum einem in nur einem einzigen Syntheseschritt aus gut zugänglichen Edukten dargestellt, zum anderen erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren ein Synthesekonzept, in dem die Acrylsäurefunktionen in den eingesetzten Vorstufen, den 3-Chlorpropionsäureestern der allgemeinen Formel (2), maskiert sind. Die Demaskierung erfolgt erst während des letzten Reaktionsschrittes der gesamten Mesogensynthese, der beschriebenen Veretherung eines mesogenen Alkohols. Somit werden in der Synthesesequenz zur Erzeugung acrylierter Mesogene der allgemeinen Formel (1) ausschließlich nicht polymerisierbare Edukte eingesetzt und auch keinerlei polymerisierbare Zwischenstufen gebildet. Die Durchführung der einzelnen Syntheseschritte, vor allem aber die Handhabung der Zwischenprodukte ist damit wesentlich erleichtert.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Tatsache, daß sich die dabei als Edukte benötigten Ester der 3-Chlorpropionsäure der allgemeinen Formel (3) problemlos durch Reaktionen geeigneter Alkohole oder cyclischer Ether mit 3-Chlorpropionsäurechlorid, einer großtechnisch produzierten Chemikalie, darstellen lassen. Auch eine direkte Veresterung der freien 3-Chlorpropionsäure, beispielsweise durch azeotrope Veresterung mit den gesuchten Alkoholderivaten, ist möglich. Dadurch ist die erfindungsgemäße Reaktion auch für industrielle Anwendungen äußerst interessant.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Darstellung beliebiger flüssigkristalliner Verbindungen mit einer oder mehreren spacergebundenen Acrylgruppen der allgemeinen Formel (1) geeignet. Bevorzugt eingesetzt wird es für die Darstellung von flüssigkristallinen Bisacrylaten der allgemeinen Formel (1), in der m = 0, n = 2 sind, durch die Umsetzung eines mesogenen Diols der allgemeinen Formel (2), in der m = 0, n = 2 sind, mit 2 Äquivalenten einer der allgemeinen Formel (3) entsprechenden Verbindung. Durch den Einsatz von Gemischen mehrerer der allgemeinen Formel (3) entsprechenden Verbindungen lassen sich dabei auch stöchiometrische Mischungen aus symmetrischen und asymmetrischen Bisacrylaten erzeugen. Bevorzugt wird nur eine Verbindung der allgemeinen Formel (3) eingesetzt.

[0012] Ferner kann man durch das erfindungsgemäße Verfahren auch flüssigkristalline Alkohole umsetzen, welche bereits über vernetzungsfähige Gruppen der allgemeinen Formel (2) verfügen, in der m > 0, Z = vernetzungsfähige Gruppen bedeuten. Dies kann man auch zur Darstellung von Mesogenen mit zwei unterschiedlichen vernetzbaren Gruppen und/oder Spacern ausnutzen, wobei dann für die allgemeinen Formeln (1) und (2) gilt: m = 1, n = 1 und Z = vernetzungsfähige Gruppe.

[0013] Als Reste M kommen alle bekannten mesogenen Gruppen in Betracht. Bevorzugt entspricht M der allgemeinen Formel (4)



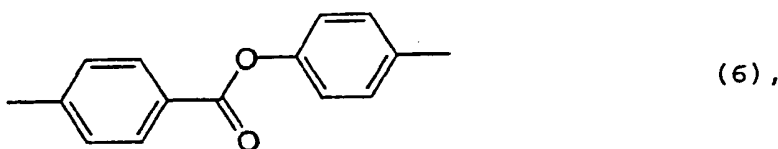
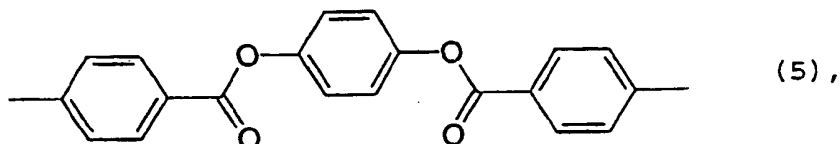
in der

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 5-20 C-Atomen, wobei Benzyl-, Cyclohexyl- und Naphthylreste bevorzugt sind,

- Y^3 chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-C-, -O-CO-Q-, -CO-NR²-, -NR²-CO-, -O-CO-NR²-, -NR²-CO-O-, -NR²-CO-NR²-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,
 R^2 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylrest,
 r Werte 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei 1 oder 2 besonders bevorzugt sind, bedeuten.

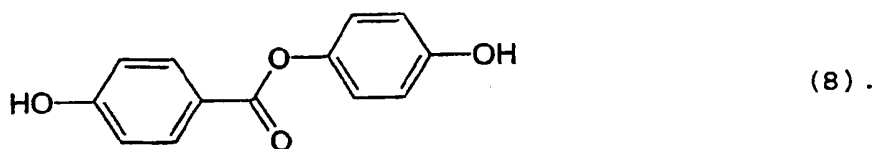
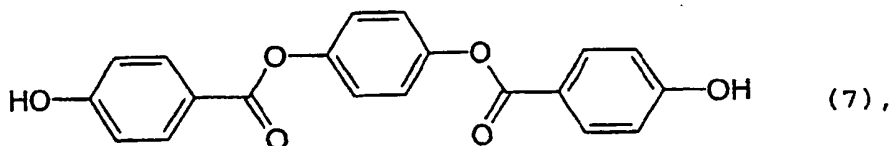
[0014] Im Falle von $r > 0$ können die Reste T wie auch die verbrückenden Reste Y^3 jeweils untereinander identisch oder auch unterschiedlich sein. Die Reste T können dabei auch höher substituiert sein, z.B. durch C₁-C₄-Alkylgruppen, Fluor, Chlor, Brom, Cyano-, Hydroxy-, (Alkyl-)Amino-, oder auch Nitrogruppen. Besonders bevorzugte Reste T sind Benzyl- oder Cyclohexylgruppen, welche gegebenenfalls weitere Substituenten tragen.

[0015] Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M, die den Strukturformeln (5) oder (6)



entsprechen, wobei jeder Ring einen oder mehrere identische oder unterschiedliche Substituenten tragen kann.

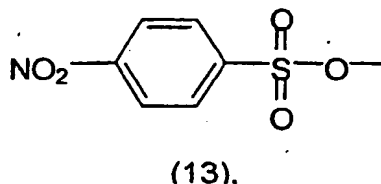
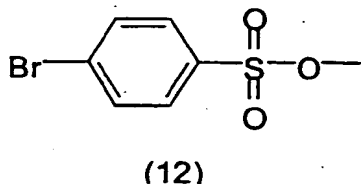
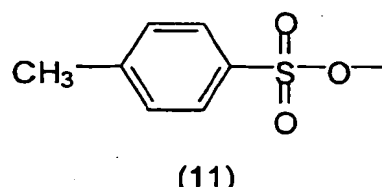
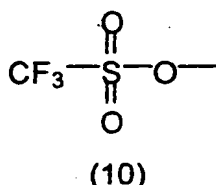
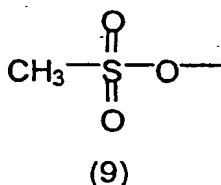
[0016] Besonders bevorzugte mesogene Diole der allgemeinen Formel (1) entsprechen den allgemeinen Formeln (7) bzw. (8)



[0017] Diese sind über bekannte Synthesewege problemlos aus Hydrochinon und p-Hydroxybenzoesäure bzw. aus substituierten Derivaten dieser Verbindungen zugänglich, wie beispielsweise in *Polym. Prep.* 30 (2), 462-3, 1989 beschrieben.

[0018] Die Alkylreste Z in den allgemeinen Formeln (1) und (2) sind vorzugsweise C₁-C₄-Alkylreste. Als vernetzbare Gruppen Z können alle dem Fachmann bekannten Gruppen fungieren. Bevorzugt als Gruppen Z sind Alkenylgruppen, wie Vinyl- 2-Methylvinyl- und Allylgruppen; Alkynylgruppen oder Epoxygruppen.

[0019] Als Abgangsgruppe X in der allgemeinen Formel (3) können alle dem Fachmann bekannten Gruppen fungieren. Bevorzugt werden Halogene oder Sulfonsäurederivate, wobei letztere, wie z.B. Triflat der Formel (9), auch über fluorhaltige Reste verfügen können. Die Formeln (9) - (13)



stellen Beispiele für derartige bevorzugte Sulfonsäurereste dar.

Als Abgangsgruppen X besonders bevorzugt sind Chlor- oder Brom-Abgangsgruppen, bei es von Vorteil ist, die erfindungsgemäße Veretherung in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumjodid durchzuführen.

[0020] Zur Darstellung von geeigneten Verbindungen der allgemeinen Formel (3) steht dem Chemiker ein äußerst umfangreiches Repertoire unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung. Bei der formal einfachsten Reaktion wird von einem ω -Halogenalkohol ausgegangen, welcher mit 3-Chlorpropionsäure-chlorid zum entsprechenden Ester umgesetzt wird (X = Halogen). Auf Grund der beschränkten Verfügbarkeit preiswerter ω -Halogenalkohole ist dieser Weg jedoch nur in Ausnahmefällen technisch interessant.

Hier ist es in der Regel günstiger, von beliebigen Alkyldiolen auszugehen. Diese können beispielsweise unter geeigneten Bedingungen mit 3-Chlorpropionsäurechlorid zu den entsprechenden 3-Chlorpropionsäuremonoestern umgesetzt werden. Aus diesen lassen sich anschließend durch Veresterung der noch freien Hydroxylfunktion mit Sulfonsäurechloriden problemlos aktivierte Sulfonsäurederivate der allgemeinen Formel (3) herstellen, in der X ein Sulfonsäurederivat bedeutet.

[0021] Des weiteren ist es auch möglich, die freie Hydroxylgruppe des erwähnten 3-Chlorpropionsäuremonoesters gegen Halogenatome auszutauschen, z.B. durch eine Reaktion mit Thionylchlorid. Auch die dadurch darstellbaren Verbindungen sind als Edukt der allgemeinen Formel (3), in der X ein Halogenatom bedeutet, geeignet.

[0022] Eine besonders effiziente sowie elegante Reaktion zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (3) ist die Ringöffnung cyclischer Ether wie Tetrahydrofuran durch 3-Chlorpropionsäurechlorid. Hier wird 3-Chlorpropionsäure-4-chlorbutylester in nur einem einzigen, sehr einfachen Reaktionsschritt aus äußerst preisgünstigen Edukten hergestellt.

[0023] In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiel 1: Darstellung von 4-Chlorbutyl-3-chlorpropionat

[0024] 89,4 ml (114,2 g, 0,9 mol) 3-Chlorpropionsäurechlorid werden in 160 ml Cyclohexan gelöst. Man gibt 613 mg (4,5 mmol) Zinkchlorid hinzu und überlagert die erhaltene Suspension mit Stickstoff. Anschließend erhitzt man bis zum Sieden und tropft langsam und unter gutem Rühren 80,4 ml (71,4 g, 0,99 mol) THF hinzu. Die Reaktion verläuft stark exotherm - die Zugabegeschwindigkeit des THF ist daher so zu regeln, daß die Reaktionsmischung auch ohne äußere Wärmezufuhr gleichmäßig siedet. Nach der vollständigen Zugabe des THF wird für weitere 30 min unter Rückfluß gerührt.

Zur Aufarbeitung läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und wäscht die Reaktionsmischung mit 80 ml NaOH-Lösung (5 %-ig) und zweimal mit 80 ml destilliertem Wasser. Bei 60 °C im Teilvakuum werden anschließend Cyclohexan und Restwasser entfernt und das Produkt wird durch Destillation (84 °C bei 1 mbar) gereinigt. Ausbeute: 164,6 g (92 % der Theorie).

Beispiel 2: Darstellung von Hydrochinon-bis-[4-(4-acryloyloxybutoxy)-benzoat]

- [0025] 292 g (2,1 mol) Kaliumcarbonat, 5 g (30 mmol) Kaliumjodid und 0,4 g (1,5 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-(N,N-dimethylaminomethyl)-phenol als Stabilisator werden in 250 ml N-Methyl-2-pyrrolidinon suspendiert. Anschließend gibt man unter gutem Rühren 105,1 g (0,30 mol) Hydrochinon-bis-(4-hydroxybenzoat) hinzu. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 100 °C werden 144,0 g (0,722 mol) 4-Chlorbutyl-3-chlorpropionat hinzugeetropt. Schließlich rührt man für weitere 4 h bei dieser Temperatur.
- 5 Zur Aufarbeitung wird auf 80 °C abgekühlt und man gibt 300 ml Xylol hinzu. Bei dieser Temperatur wäscht man einmal mit 400 ml Wasser, einmal mit 250 ml Wasser und noch zweimal mit 50 ml Wasser. Anschließend wird die organische Phase durch azeotrope Destillation von ca. 50 ml Xylol im Teilvakuum getrocknet. Beim Abkühlen auf 15 °C kristallisiert das saubere Produkt aus. Ausbeute: 135,5 g (75 % der Theorie).

Beispiel 3: Darstellung von 4-(4-Acryloyloxybutoxy)-phenol-[4-(4-acryloyloxybutoxy)-benzoat]

- 15 [0026] 110,4 g (0,8 mol) Kaliumcarbonat, 1,7 g (10 mmol) Kaliumjodid und 0,2 g (0,7 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-(N,N-dimethylaminomethyl)-phenol als Stabilisator werden in 120 ml N-Methyl-2-pyrrolidinon suspendiert. Anschließend gibt man unter gutem Rühren 23,0 g (0,10 mol) Hydrochinon-mono-(4-hydroxybenzoat) hinzu. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 100 °C werden 59,7 g (0,3 mol) 4-Chlorbutyl-3-chlorpropionat hinzugeetropt. Schließlich rührt man für weitere 4 h bei dieser Temperatur.
- 20 Zur Aufarbeitung wird auf 50 °C abgekühlt und man gibt 200 ml Xylol hinzu. Bei dieser Temperatur wäscht man einmal mit 300 ml Wasser, einmal mit 150 ml Wasser und noch zweimal mit 25 ml Wasser. Anschließend engt man die organische Phase im Vakuum ein und kristallisiert das erhaltene Rohprodukt aus Isopropanol (50 ml) um. Ausbeute: 37,6 g (78 % der Theorie).

Beispiel 4: Darstellung von 3-Chlorpropyl-3-chlorpropionat

- 25 [0027] 101,5 ml (129,6 g, 1,00 mol) 3-Chlorpropionylchlorid werden bei 90 °C zu 86,1 ml 3-Chlor-1-propanol (97,4 g, 1,00 mol) getropft (Dauer ca. 30 min). Während der Zugabe kommt es zu einer spontanen Gasentwicklung und die Reaktionstemperatur fällt auf ca. 70 °C. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung erneut auf 100 °C erhitzt und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Rohprodukt destillativ gereinigt.
- 30 Ausbeute: 186,4 g (98 % der Theorie).

Beispiel 5: Darstellung von Hydrochinon-bis-[4-(3-acryloyloxypropoxy)-benzoat] aus 3-Chlorpropyl-3-chlorpropionat

- 35 [0028] 193,2 g (1,40 mol) Kaliumcarbonat, 8,3 g (0,05 mol) Kaliumjodid und 0,3 g 2,6-Di-t-butyl-4-(N,N-dimethylaminomethyl)-phenol als Stabilisator werden in 230 ml in N-Methyl-2-pyrrolidinon suspendiert und auf 60 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 70,1 g (0,20 mol) Hydrochinon-bis-(4-hydroxybenzoat) zugegeben. Anschließend wird weiter auf 95 °C erwärmt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur werden 92,6 g (0,48 mol) 3-Chlorpropyl-3-chlorpropionat binnen 15 min zuetropt. Danach wird für weitere 5 h bei 95 °C gerührt.
- 40 Zur Aufarbeitung wird auf 80 °C abgekühlt und man gibt 200 ml Xylol hinzu. Bei dieser Temperatur wäscht man einmal mit 270 ml Wasser, einmal mit 180 ml Wasser und noch zweimal mit 40 ml Wasser. Anschließend wird die organische Phase durch azeotrope Destillation von ca. 50 ml Xylol im Teilvakuum getrocknet. Beim Abkühlen auf 15 °C kristallisiert das saubere Produkt aus. Dieses wird abfiltriert und mit EtOH gewaschen.
- 45 Ausbeute: 76,0 g (62% der Theorie).

Beispiel 6: Darstellung von (4-Acryloyloxybutoxy)-phenol-(4-allyloxybenzoat) aus 4-Chlorbutyl-3-chlorpropionat

- 50 [0029] 162,1 g (1,0 mol) Kaliumcarbonat, 3,3 g (20 mmol) Kaliumjodid und 0,2 g (0,8 mmol) 2,6-Di-t-butyl-4-(N,N-dimethylamino-methyl)-phenol als Stabilisator werden in 150 ml N-Methyl-2-pyrrolidinon suspendiert. Anschließend gibt man unter guter Rührung 54,0 g (0,2 mol) 4-Allyloxybenzoesäurehydrochinonester hinzu. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 100 °C werden 79,6 g (0,4 mol) 4-Chlorbutyl-3-chlorpropionat hinzugeetropt. Schließlich rührt man für weitere 4 h bei dieser Temperatur.
- 55 Zur Aufarbeitung wird auf 80 °C abgekühlt und man gibt 110 ml Xylol hinzu. Bei dieser Temperatur wäscht man einmal mit 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml Wasser, einmal mit 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml 10 %iger Natronlauge und weitere zweimal mit 150 ml Wasser. Anschließend wird die organische Phase durch azeotrope Destillation von 30 ml Xylol im Teilvakuum getrocknet. Der dabei als Nebenprodukt entstandene Bis-4-Allyloxybenzoesäurehydrochinonester wird nach Abkühlung auf 50 °C abfiltriert. Nach der Zugabe von 100 ml Ethanol kristallisiert das Produkt bei 0 °C aus.

Ausbeute: 32,9 g (38 % der Theorie).

Patentansprüche

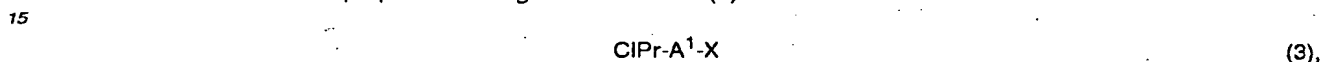
- 5 1. Einstufiges Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen enthaltenden, flüssigkristallinen Monomeren der allgemeinen Formel (1)



- 10 bei dem mesogene Alkohole der allgemeinen Formel (2)



mit Estern der 3-Chlorpropionsäure allgemeinen Formel (3)



unter HCl-Abspaltung umgesetzt werden, wobei

- 20 **Acryl** Acrylat-Rest,
CIPr 3-Chlorpropionat-Rest,
A¹ gleiche oder ungleiche Alkylketten-Spacer mit 2-20 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch ein-
 25 **A²** Reste **A¹** oder chemische Einfachbindung,
M mesogene Gruppe,
X austretende Gruppe,
Z Alkylreste oder vernetzbare Gruppen
Y¹, Y² unabhängig voneinander chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR¹-,
 30 **R¹** NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O- oder -NR¹-CO-NR¹-,
n Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylrest,
m Werte 1, 2, 3 oder 4,
 Werte 0, 1, 2, oder 3 bedeuten.

- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem **n** den Wert 2 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem **m** den Wert 0 aufweist.

- 40 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, bei dem **M** der allgemeinen Formel (4)

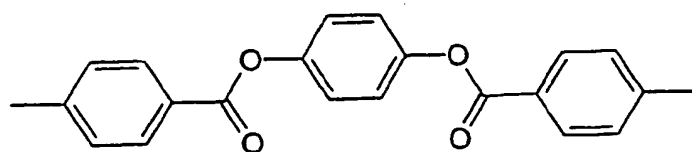


entspricht, in der

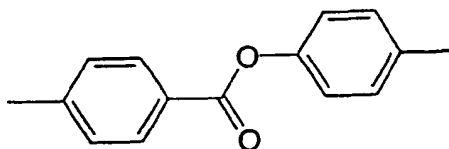
- 45 **T** zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische gegebenenfalls substituierte Kohlenwas-
 serstoffreste mit 5-20 C-Atomen,
Y³ chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR²-, -NR²-CO-, -O-CO-NR²-, -NR²-
 CO-O-, -NR²-CO-NR²-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,
R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylrest und
 50 **r** Werte 0, 1, 2, 3 oder 4, bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die mesogenen Gruppen **M** den Strukturformeln (5) oder (6)

55



(5) ,



(6) ,

entsprechen, wobei jeder Ring Substituenten tragen kann.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem nur eine Verbindung der allgemeinen Formel (3) eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem die Gruppe X Halogen oder Sulfonsäurederivat bedeutet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 8029

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198704 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1987-027588 XP002143441 & JP 61 286346 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 16. Dezember 1986 (1986-12-16) * Zusammenfassung *	1,6,7	C07C67/317 C07C69/54 C09K19/20
A	WO 95 07879 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;BENN GERALD PHILIP (GB); DOYLE JANET CATRINE) 23. März 1995 (1995-03-23) * das ganze Dokument *	1,6,7	
A	DE 197 16 822 A (BASF AG) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) * das ganze Dokument *	1,4,5	
A	FR 1 211 945 A (BRITISH CELANESE) 18. März 1960 (1960-03-18) * das ganze Dokument *	1,6,7	
A	DE 646 820 C (RÖHM & HAAS) * das ganze Dokument *	1,6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C07C C09K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		25. Juli 2000	
Recherchenort		Päßer	
DEN HAAG		Boulon, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 10 8029

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr

25-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 61286346 A	16-12-1986	JP 1920077 C	07-04-1995
		JP 6049667 B	29-06-1994
WO 9507879 A	23-03-1995	AU 4824893 A	03-04-1995
		DE 69318188 D	28-05-1998
		DE 69318188 T	13-08-1998
		EP 0719246 A	03-07-1996
		US 5679833 A	21-10-1997
DE 19716822 A	29-10-1998	WO 9847979 A	29-10-1998
		EP 0977822 A	09-02-2000
FR 1211945 A	18-03-1960	KEINE	
DE 646820 C		KEINE	

EPO FORM P4/81

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82